

51

Int. Cl.:

C 22 c. 29/00

157

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.: 40 b, 29/00

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2018 662

Aktenzeichen: P 20 18 662.3

Anmeldetag: 18. April 1970

Offenlegungstag: 10. Dezember 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 2. Juni 1969

33

Land: Schweiz

31

Aktenzeichen: 8354-69

54

Bezeichnung: Verbundwerkstoff für Schneidwerkzeuge

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères, Neuchâtel (Schweiz)

Vertreter: Höger, Dr.-Ing. W.; Stellrecht, Dipl.-Ing. M. Sc. W.;
Grießbach, Dipl.-Phys. Dr. D.; Haecker, Dipl.-Phys. W.;
Patentanwälte, 7000 Stuttgart

72

Als Erfinder benannt: Hintermann, Dr. Hans Erich, Anet; Gass, Hans;
Härter, Dipl.-Ing. Dorothea; Hänni, Werner; Neuchâtel (Schweiz)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

Handwritten notes:
Höger, Dr.-Ing. W.
Grießbach, Dipl.-Phys. Dr. D.

DT 2018662

© 11.70 009 850-1398

6/70

BEST AVAILABLE COPY

DR.-ING. DIPL.-ING. M. SC. DIPL.-PHYS. DR. DIPL.-PHYS.
HÖGER - STELLRECHT - GRIESSBACH - HAECKER
PATENTANWÄLTE IN STUTTGART

A 38 112 b
13. April 1970

2018662

Laboratoire Suisse de Recherches
Horlogères,
Rue Bréguet 2, Neuchâtel (Schweiz)

Verbundwerkstoff für Schneidwerkzeuge

009850/1398

BEST AVAILABLE COPY

Die heute zur spanabhebenden Bearbeitung verwendeten Schneidwerkstoffe stellen einen Kompromiss zwischen ihrer Verschleissfestigkeit und ihrer Zähigkeit dar. So ist z.B. der ausserst verschleissfeste Diamant sehr spröde und findet daher nur in Sonderfällen Verwendung. Der heute noch vielfach verwendete Schnellschnittstahl ist zwar relativ zäh, jedoch wenig verschleissfest.

Es ist nun denkbar, ein zähes Material mit einer harten, abriebfesten Schicht zu überziehen, um dadurch einen idealen Schneidwerkstoff zu erhalten, der sowohl zäh als auch verschleissfest ist.

Für solche abriebfesten Schichten kommen eine Anzahl metallischer und nicht metallischer Hartstoffe in Frage, wie etwa Karbide, Boride, Nitride und Silizide der Uebergangsmetalle der Gruppen 4 bis 6 des Periodensystems, Diamant, Korund, harte Mineralien, Borkarbid, Siliziumkarbid, kub. Bornitrid und Aluminiumnitrid. In kompakter Form sind diese Stoffe ausserordentlich spröde. Sie lassen sich jedoch zum Teil als dünne Schichten auf geeigneten Trägermaterialien (Substraten) abscheiden und können in dieser Form sehr duktil sein. Als Beispiel sei die Titankarbid-Beschichtung von Stahl durch thermochemische Abscheidung aus der Gasphase angeführt. Eine einfache Kombination eines zähen Substrats mit einer sehr harten, nur wenige μm starken Hartstoffschicht, führt jedoch auf Grund der stark voneinander abweichenden Eigenschaften von Schicht- und Substratmaterial zu einem Werkstoff, der den hohen Anforderungen, die an einen Schneidwerkstoff gestellt werden, nicht genügt.

Es wurde nun gefunden, dass wenn man zwischen dem zähen Substrat und der harten Deckschicht mindestens eine Zwischenschicht mit ganz bestimmten Eigenschaften vorsieht, man einen Verbundwerkstoff für Schneidwerkzeuge erhalten kann, der ein Vielfaches der Verschleissfestigkeit der härtesten Hartmetalle aufweist und darüber hinaus mit einer Biegebruchfestigkeit von z.B. mehr als 200 kg/mm^2 die Zähigkeit der handelsüblichen Sinterhartmetalle erreicht bzw. zum Teil übertrifft.

Der erfindungsgemässe Verbundwerkstoff ist gekennzeichnet durch ein metallisches oder nichtmetallisches Substrat, mindestens eine Zwischenschicht und eine verschleissfeste Deckschicht, wobei die Zwischenschicht folgende Eigenschaften aufweist:

- a) ihre Härte liegt zwischen derjenigen des Substrats und derjenigen der Deckschicht,
- b) sie ist duktiler als die Deckschicht,
- c) ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient liegt zwischen demjenigen des Substrats und demjenigen der Deckschicht,
- d) sie ist sowohl im Substrat wie in der Deckschicht teilweise gelöst,
- e) ihr Schmelzpunkt ist höher als die zum Aufbringen der Deckschicht notwendigen Temperaturen,
- f) die mittlere Korngrösse ist wesentlich kleiner als die Schichtdicke.

Zusammenfassung
Der Zwischenschicht und ihren Eigenschaften kommt also die wesentliche Bedeutung der vorliegenden Erfindung zu. Dank den erwähnten Eigenschaften ist sie so abgestimmt, dass ein stufenweiser Uebergang zwischen Substrat und Deckschicht gewährleistet ist.

Je feiner die Abstufung zwischen mehreren Zwischenschichten ist, desto besser lassen sich Substrat und Deckschicht miteinander verbinden. Oft genügen jedoch schon eine bis zwei Zwischenschichten. Dies gilt besonders für Diffusionsschichten.

Man kann zweckmässig z.B. eine carbidhaltige Deckschicht erzeugen und dabei als Kohlenstoffquelle gegebenenfalls substituierte aliphatische, aromatische, cycloaliphatische oder heterocyclische Kohlenwasserstoffe verwenden. Sehr geeignet sind z.B. Methan oder Dicyclopentadien.

Beispiele

1. Ein ledeburitischer Chromstahl liegt in Form quadratischer Schneideplättchen vor. Er wird in ein Pulvergemisch bestehend aus einer inerten keramischen Masse, Chrom und Ammoniumchlorid eingepackt und auf 900°C aufgeheizt. Es bildet sich Chromchlorid, welches über die Gasphase transportiert und an der Ober-

- 3 -
4

fläche der Stahlteile zersetzt wird. Das abgeschiedene Chrom wird teilweise in die Oberfläche eindiffundiert und bildet dort zusammen mit dem Kohlenstoff des Grundmaterials eine 5 μm starke, harte, mit Chromcarbiden angereicherte Schicht. Die darüberliegende Chromschicht beträgt 1 bis 2 μm . Die so behandelten Teile werden in einem Gas-Gemisch aus 96 Vol% H_2 + 2 Vol% CH_4 + 2 Vol% TiCl_4 bei 900°C und einem Druck von 20 Torr mit einer 6 μm dicken TiC-Schicht überzogen. Hierbei bildet sich eine Übergangzone, in der das Chrom durch Diffusion des Kohlenstoffes teilweise in Chromcarbid umgewandelt wird. Das so vergütete Schneideplättchen kann ohne Nachbearbeitung eingesetzt werden. Es werden beim Feindreihen von Messing MS 58 und 1 % C-Stahl 5-bis 20-fache Standzeiterhöhungen erreicht.

2. Ein Hartmetallschneideplättchen bestehend aus den Carbiden WC, TiC, NbC oder VC und Co als Binder wird in einem Gasgemisch aus 97 Vol% H_2 + 2 Vol% CH_4 + 1 Vol% CrCl_3 auf 1020°C erhitzt. Nach Abscheidung einer Chrom + Chromcarbidschicht von 1 bis 2 μm Dicke werden dem Gas 2 Vol% TiCl_4 zugemischt und der Druck auf 10 Torr reduziert. Nach 4 h hat sich eine 3 bis 4 μm dicke, schwach chromcarbidhaltige Titankarbidschicht gebildet. Diese ist härter als das reine Titankarbid. Durch die beschriebenen Massnahmen konnte ausserdem an der ursprünglichen Hartmetalloberfläche eine Härtesteigerung erzielt werden, indem durch Reaktion des Kobaltbinders mit den Carbiden ternäre Legierungen des Typs $\text{W}_3\text{Co}_3\text{C}$ gebildet wurden.

Beim Drehen gegen einen Stahl der Werkstoff Nr. 0100W1 wurde mit dem unbehandelten Hartmetallplättchen nach 12 min ein Abrieb von 0,2 mm und damit die Obergrenze des zumutbaren Verschleisses erreicht. An einem vergüteten Plättchen wurde dagegen unter gleichen Schnittbedingungen nach 30 min ein Abrieb von nur 0,005 mm nachgewiesen.

Weitere Beispiele für Kombinationen, die durch geeignete Zwischenschichten ähnliche Qualitätsverbesserungen bringen:

- 5 -

2	Matrix	Zwischenschichten		Deckschicht
3	NIMONIC (z.B. 80 % Ni + 20 % Cr)	Ni ₃ Al	NiAl	Al ₂ O ₃
4	STELLIT (z.B. 20 % Cr, 15 % W, 51 % Co, ca. 10 % Ni, 1,4 % Mn, 1,7 % Fe)	Cr-Carbide		ZrC
5	Cr-Mo-C-Stahl mit 33 % TiC	Mo	MoC	B ₄ C
6	Stahl lufttärtend	B		TiB ₂
7	Schnelldrehstahl S 10-4-3-10	Fe-Silizide		ZrB ₂
8	Cermet (Cr-Borid mit Cr-Mo-Binder)	ZrB ₂		B ₄ C

Beispiel 9

Ein Schneidplättchen bestehend im wesentlichen aus Al₂O₃ und Ni als Binder wird in Wasserstoff auf 900°C aufgeheizt. Nach Zudosieren von 0,5 Vol % CrCl₃ und 0,2 Vol % Dicyclopentadien in gasförmigem Zustand wird der Totaldruck auf 15 Torr reduziert. Nach 30 min wird die Temperatur auf 850°C erniedrigt und als weiteres Reaktionsgas 2 Vol % TiCl₄ zudosiert. Nach weiteren 60 min werden die Reaktionsgase durch Argon ersetzt und die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt. Auf dem Schneidplättchen hat sich eine 1 bis 2 µm dicke Chromkarbidschicht und darauf eine 8 bis 10 µm dicke Chromkarbid-dotierte Titankarbidschicht gebildet.

Bei der Zerspaltung von Stahlguss wies der nach dem beschriebenen Verfahren hergestellte Verbundwerkstoff die 6 bis 10-fache Standzeit der üblicherweise für Stahlguss verwendeten Schneidmaterialien auf.

- 5 -
6

Erfindungsgemäss können folgende Vorteile erhalten werden:

- Hohe Zähigkeit bei geringem Verschleiss, dadurch höhere Standzeiten der Werkzeuge; höhere Schnittgeschwindigkeiten verbunden mit Produktionssteigerung.

- Möglichkeiten zur Verwendung von z.T. billigen und leicht zu bearbeitenden Substratmaterialien mit hoher Zähigkeit, die bis heute wegen mangelnder Verschleissfestigkeit als Schneidwerkstoffe nicht in Frage kamen, wie nahezu alle härtbaren Stähle, verschiedene Nickel-, Kupfer-, Titan-, Kobalt- und Aluminiumlegierungen, Hartmetallsorten, die sich im Schneideversuch als zu weich erwiesen, keramische Sinterwerkstoffe mit grossem Binderanteil.

- Verbesserungen der Verschleissfestigkeit der handelsüblichen Schneidwerkstoffe um das 2 bis 20 fache bei Beibehaltung ihrer Zähigkeit.

- Werkstoffe, die sehr schwierig zu bearbeiten sind, werden durch das vorliegende Schneidmaterial der spanabhebenden Formgebung zugänglich gemacht.

Die beiliegende Zeichnung zeigt die Abhängigkeit der Härte von der Biegefestigkeit für verschiedene Schneidwerkstoffe. Die Biegebruchfestigkeit nimmt wesentlich Einfluss auf die Zähigkeit; die Härte steht in engem Zusammenhang mit der Verschleissfestigkeit des Werkstoffes. Der Bereich A bezieht sich auf bekannte Schneidmaterialien, wie Sonderhartmetalle 1, Schneidkeramik 2, Sinterhartmetalle 3 und Schnelldrehstähle 4. Der Bereich B bezieht sich auf die neuen Verbundwerkstoffe.

- 6 -
7A N S P R U E C H E

1. Verbundwerkstoff für Schneidwerkzeuge, gekennzeichnet durch ein metallisches oder nicht metallisches Substrat, mindestens eine Zwischenschicht und eine verschleissfeste Deckschicht, wobei die Zwischenschicht folgende Eigenschaften aufweist:

- a) ihre Härte liegt zwischen derjenigen des Substrats und derjenigen der Deckschicht,
- b) sie ist duktiler als die Deckschicht,
- c) ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient liegt zwischen demjenigen des Substrats und demjenigen der Deckschicht,
- d) sie ist sowohl im Substrat wie in der Deckschicht teilweise gelöst,
- e) ihr Schmelzpunkt ist höher als die zum Aufbringen der Deckschicht notwendigen Temperaturen,
- f) die mittlere Korngrösse ist wesentlich kleiner als die Schichtdicke.

2. Werkstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein Substrat aus ledeburitischem Chromstahl, eine Zwischenschicht aus Chrom und eine Deckschicht aus Titancarbid, wobei in den aneinander grenzenden Bereichen des Substrats, der Zwischenschicht und der Deckschicht Chromcarbid enthalten ist.

3. Werkstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein Substrat aus Wolfram-, Titan-, Niob- und/oder Vanadiumcarbid mit einem Cobaltbinder, eine Zwischenschicht aus Chrom und eine Deckschicht aus Titancarbid, wobei in den aneinander grenzenden Bereichen des Substrats, der Zwischenschicht und der Deckschicht Chromcarbid enthalten ist.

4. Werkstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein Substrat aus einer Legierung von 80 % Ni und 20 % Cr, eine erste Zwischenschicht aus Ni_3Al , eine zweite Zwischenschicht aus NiAl und eine Deckschicht aus Al_2O_3 .

5. Werkstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein Substrat aus 20 % Cr, 15 % W, 51 % Co, ca. 10 % Ni, 1,4 % Mn, 1,7 % Fe, eine Zwischenschicht aus Chromcarbiden und eine

- 8 -

Deckschicht aus Zirkoncarbid.

6. Werkstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein Substrat aus einem härtbaren Stahl mit bis zu 50 % TiC, eine erste Zwischenschicht aus Molybdän, eine zweite Zwischenschicht aus Molybdän-carbid und eine Deckschicht aus Borcarbid der Formel B_4C .

7. Werkstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein Substrat aus einem lufthärtenden Stahl, eine Zwischenschicht aus Bor und eine Deckschicht aus Titanborid der Formel TiB_2 .

8. Werkstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein Substrat aus einem Schnelldrehstahl, eine Zwischenschicht aus Eisensiliciden und eine Deckschicht aus Zirkonborid der Formel ZrB_2 .

9. Werkstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein Substrat aus einem metallkeramischen Cr-Borid mit Cr-Mo-Binder, eine Zwischenschicht aus Zirkonborid der Formel ZrB_2 und eine Deckschicht aus Borcarbid der Formel B_4C .

10. Werkstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein Substrat aus einem härtbaren Stahl mit bis zu 50 % TiC, einer Zwischenschicht aus Chrom und einer Deckschicht aus Titan-carbid, wobei in den aneinander grenzenden Bereichen des Substrats, der Zwischenschicht und der Deckschicht Chromcarbid enthalten ist.

11. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes nach den Ansprüchen 1-10, dadurch gekennzeichnet, dass man auf dem Substrat das Zwischenschichtmaterial durch chemische Reaktion aus der Gasphase abscheidet, wobei Substratmaterial und Zwischenschichtmaterial ineinander diffundieren, und dass man die Deckschicht durch chemische Reaktion aus der Gasphase auf der Zwischenschicht abscheidet, wobei Deckschichtmaterial und Zwischenschichtmaterial ineinander diffundieren.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man eine carbidhaltige Deckschicht erzeugt und dabei als Kohlenstoffquelle gegebenenfalls substituierte aliphatische, aromatische, cycloaliphatische oder heterocyclische Kohlenwasserstoffe verwendet.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kohlenstoffquelle Methan verwendet.

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kohlenstoffquelle Dicyclopentadien verwendet.

15. Verfahren nach Anspruch 11, zur Herstellung des Werkstoffs nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Schneideplättchen aus ledeburitischem Chromstahl in ein Pulvergemisch aus einer inerten keramischen Masse, Chrom und Ammoniumchlorid taucht, das Gemisch auf 900°C erhitzt, wobei gasförmiges Chromchlorid an der Oberfläche der Plättchen zersetzt wird und sich eine Chromschicht bildet, die teilweise in die Plättchenoberfläche eindiffundiert und Chromcarbid enthält, und dass man diese Zwischenschicht durch Reaktion in der Gasphase mit einem Gemisch von Wasserstoff, Methan und TiCl_4 bei 900°C und 20 Torr mit Titancarbid überzieht, wobei Chrom und Titancarbid teilweise ineinander diffundieren und Chromcarbid gebildet wird.

16. Verfahren nach Anspruch 11, zur Herstellung des Werkstoffs nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Substrat aus Wolfram-, Titan-, Niob- oder Vanadiumcarbid mit einem Cobaltbinder durch Reaktion mit einem Gasgemisch aus Wasserstoff, Methan und CrCl_3 bei 1020°C mit einer Chromschicht überzieht, wobei Chrom teilweise in die Substratoberfläche diffundiert und Chromcarbid bildet, und dass man anschliessend im Gasgemisch das CrCl_3 teilweise durch TiCl_4 ersetzt und auf der Zwischenschicht bei 20 Torr eine mit Chromcarbid dotierte Titancarbidsschicht bildet.

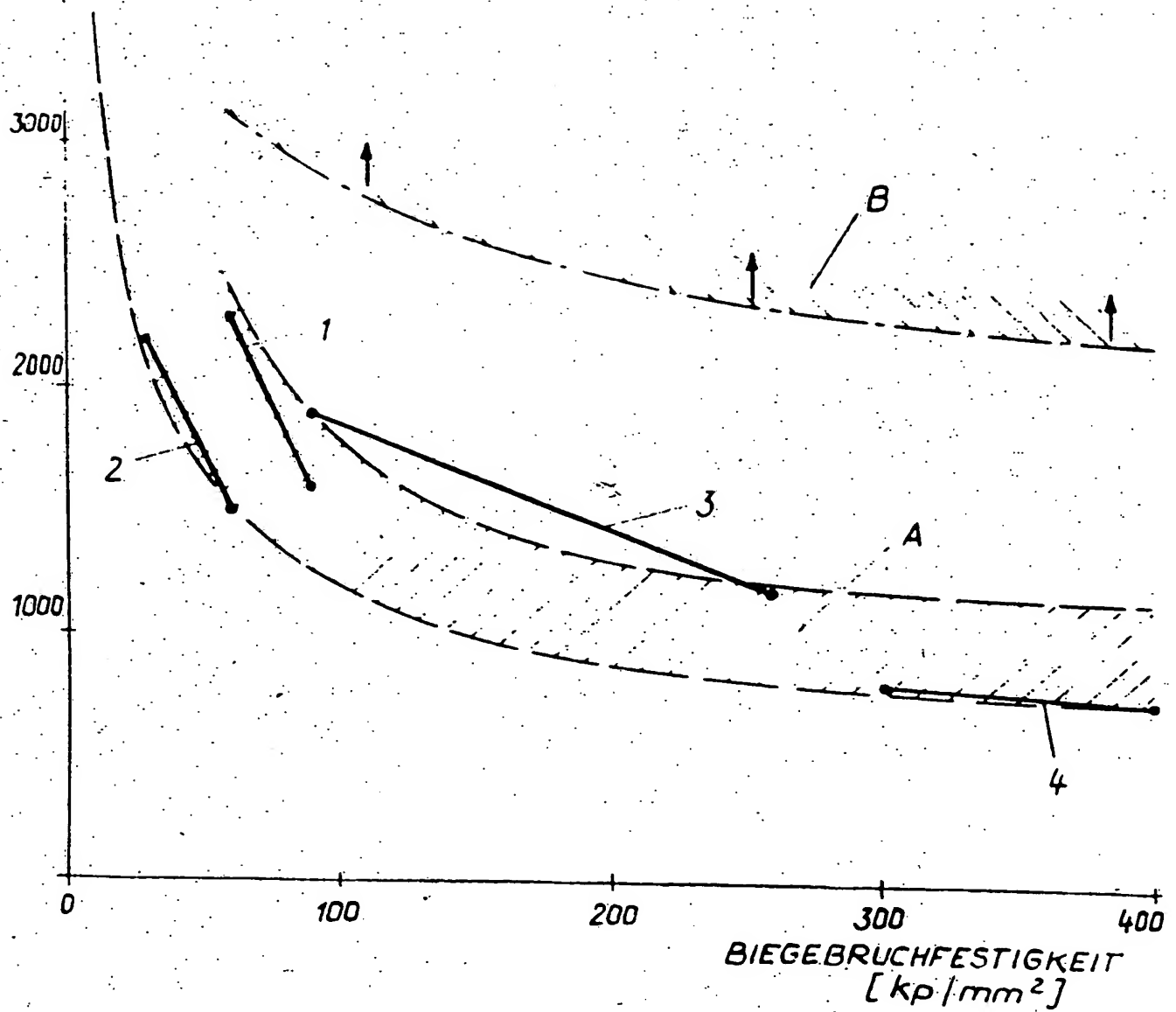
17. Verfahren nach Anspruch 11, zur Herstellung eines Werkstoffs nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Schneidplättchen, das im wesentlichen aus Al_2O_3 mit Ni als Binder besteht, in Wasserstoff auf 900°C heizt, nach Zugabe von gasförmigem CrCl_3 und Dicyclopentadien den Druck auf etwa 16 Torr reduziert und Chromcarbid als Zwischenschicht abscheidet, und sodann nach Zugabe von gasförmigem TiCl_4 eine mit Chromcarbid dotierte Deckschicht aus Titancarbid bildet.

¹⁰
Leerseite

KT: 04.1.73 DT: 10.12.1970

HARTE HV [kp/mm²]

4000



BAD ORIGINAL

008850/1398

BEST AVAILABLE COPY